

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4236708号

(P4236708)

(45) 発行日 平成21年3月11日(2009.3.11)

(24) 登録日 平成20年12月26日(2008.12.26)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 25/02 (2006.01) CO8L 25/02
CO8L 33/12 (2006.01) CO8L 33/12

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-315285	(73) 特許権者	390009128
(22) 出願日	平成7年12月4日(1995.12.4)		エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ
(65) 公開番号	特開平8-208917		ット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公開日	平成8年8月13日(1996.8.13)		Evonik Roehm GmbH
審査請求日	平成14年12月2日(2002.12.2)		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
審査番号	不服2005-21062(P2005-21062/J1)		ルシェンアレー (番地なし)
審査請求日	平成17年11月1日(2005.11.1)		Kirschenaallee, D-642
(31) 優先権主張番号	P4443557.6		93 Darmstadt, German
(32) 優先日	平成6年12月7日(1994.12.7)		y
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い透明度を有する熱可塑性成形材料および該成形材料からなる成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(p1) スチレンおよび / または α -メチルスチレン 30 ~ 70 重量%、
 (p2) エステル基中に 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート 29 ~ 70 重量%、および

(p3) アクリル酸および / またはメタクリル酸 1 ~ 20 重量%から構成され、
 その際 (p1)、(p2) および (p3) の合計が 100 重量%であるコポリマー P がポリマー混合物の全量 100 重量部に対して 40 ~ 90 重量部、および

(pm1) メチルメタクリレート 80 ~ 99 重量%、および
 (pm2) エステル基中に 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキルアクリレート 1 ~ 20 重量%から構成されるポリメチルメタクリレートポリマー PM がポリマー混合物の全量 100 重量部に対して 60 ~ 100 重量部

からなる相溶性混合物からなる、高い透明度を有する熱可塑性成形材料 FM。

【請求項 2】

コポリマー P が (p1) 30 ~ 55 重量%、(p2) 40 ~ 65 重量%および (p3) 2 ~ 15 重量%から構成される請求項 1 記載の熱可塑性成形材料 FM。

【請求項 3】

コポリマー P 中のモノマー (p2) がメチルメタクリレートである請求項 1 または 2 記載の熱可塑性成形材料 FM。

【請求項 4】

ポリマー P M 中のモノマー (p m 2) がメチルアクリレートである請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料 F M。

【請求項 5】

コポリマー P およびポリマー P M の平均分子量 M w が $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ドルトンである請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料 F M。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の熱可塑性成形材料 F M からなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は、スチレンおよび / または α - メチルスチレン、エステル基中に 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、およびアクリル酸および / またはメタクリル酸から構成されるコポリマー P 40 ~ 90 重量部と、モノマー単位としてメチルメタクリレート 80 重量%以上を含有するポリメチルメタクリレート P M 60 ~ 10 重量部とからなる相溶性混合物から構成される、高い熱成形安定性の、耐応力亀裂性ポリメタクリレート成形材料 F M に関し、該成形材料 F M は高い透明度を有する。

【0002】

【従来の技術】

ドイツ特許公開第 1 2 3 1 0 1 3 号明細書には、 α - アルキルスチレン 1 ~ 50 重量%、およびアルキルメタクリレート 99 ~ 50 重量%まで、場合により副次的な量のほかの重合可能な化合物からなるコポリマーの製造方法が記載されており、この場合にこの混合ポリマーの構成に無水マレイン酸および / またはメタクリル酸 0 . 1 ~ 20 重量%が配合されている。前記コポリマーからなる成形材料は温水および冷水を交互に作用するとわずかの亀裂形成傾向を有する。

20

【0003】

ドイツ特許公開第 2 3 4 1 1 2 3 号明細書には、スチレンまたはエステル基中に 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート 50 ~ 99 重量%および α - 置換されたアクリル酸、たとえばメタクリル酸 1 ~ 50 重量%からなる熱可塑性成形材料が記載されているが、この場合に酸無水物として少なくとも 5 重量%の酸が存在することが必要である。カルボキシル基の一部を無水物基に移行することはビカー軟化点をこえる温度での成形材料の熱処理により達成される。

30

【0004】

特開昭 5 8 - 1 2 5 7 1 2 号には高い熱成形安定性および熱分解に対する高い安定性を有する、メチルメタクリレート 50 ~ 98 重量%、スチレン 1 ~ 25 重量%およびメタクリル酸 1 ~ 25 重量%からなるコポリマーから構成される成形材料が記載されている。

【0005】

欧州特許公開第 2 7 3 3 9 7 号明細書にはメチルメタクリレート、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸およびグルタル酸無水物単位からなる光学的素子のための基板が記載されており、これは良好な熱成形安定性および高い透明度を有する。

【0006】

40

米国特許第 2 8 5 1 4 4 8 号明細書には、決められた組成の、芳香族化合物、アルキルメタクリレートおよび不飽和カルボン酸、たとえばアクリル酸またはメタクリル酸からなるモノマー混合物の室内重合により得られる透明なターポリマーが記載されている。

【0007】

欧州特許公開第 2 6 4 5 0 8 号明細書には高い熱成形安定性を有するコポリマーの製造工程が記載されており、この工程はビニルモノマー、たとえばスチレンおよびメチルメタクリレートおよびアクリル酸またはメタクリル酸単位からなるコポリマーの熱的後処理を含む。熱的後処理の際に (メタ) アクリル酸単位からポリマー鎖に環状の無水物単位が生じる。

【0008】

50

【発明が解決しようとする課題】

技術水準に記載されたアルキルメタクリレート、芳香族ビニル化合物および不飽和カルボン酸からなるコポリマーは高価な成形材料であり、これはその熱成形安定性および種々の溶剤に対する腐食安定性にもとづく。従って、この成形材料の特性を改良するために、このコポリマーを従来の成形材料と混合することが大いに注目される。ポリメチルメタクリレート成形材料を混合成分として考慮する場合は、この混合物を工業的に使用するために必要な前提はポリメチルメタクリレートの高い透明度を維持することである。従って、この混合物は熱力学的に相溶性でなければならない。一般にポリマー混合物は認容されていない。近年発見された反対例の増加する数にもかかわらず、当業者の経験は今日なお以下の認識により決定されている。“混和性は例外であり、非混和性が一般的である (Miscibility is the exception, immiscibility is the rule)” (これに関しては、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 18, 460頁、J. Wiley, 1982 参照)。

10

【0009】

本発明の課題は、高い透明度を有し、熱力学的に相溶性のポリマー混合物を提供することであった。

【0010】

【課題を解決するための手段】

ところで、意外にも、それぞれ重量比で、

(p1) スチレンおよび/または α -メチルスチレン30~70重量%、

20

(p2) エステル基中に1~6個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート29~70重量%、および

(p3) アクリル酸および/またはメタクリル酸1~20重量%からなり、

その際(p1)、(p2)および(p3)の合計が100重量%であるコポリマーPが、

(pm1) メチルメタクリレート80~99重量%、および

(pm2) 有利にはエステル基中に1~8個の炭素原子を有するアルキルアクリレート1~20重量%

からなるポリメチルメタクリレートポリマーPMと熱力学的に相溶性であり、かつ透明な成形材料FMを形成することが判明した。

【0011】

30

有利にはコポリマーP中でモノマー(p1)の割合は少なくとも30重量%および多くとも55重量%であり、(p2)の割合は少なくとも40重量%および多くとも65重量%であり、(p3)の割合は少なくとも2重量%および多くとも15重量%である。特に有利にはコポリマーP中でモノマー(p1)の割合は少なくとも30重量%および多くとも50重量%であり、(p2)の割合は少なくとも45重量%および多くとも60重量%であり、(p3)の割合は少なくとも3重量%および多くとも10重量%である。DIN 53460によりビカー軟化温度VETとして測定した成形材料FMの熱成形安定性は一般に100より高く、有利には110より高い。成形材料FMは高い透明度を有し、コポリマーPおよびPMの混合比に依存したガラス転移温度Tgを有する。一般にコポリマーPおよびPMの平均分子量Mw(重量平均)はそれぞれ $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ドルトン、有利には $3 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$ ドルトンである(分子量の測定のためには、たとえばH.F. Mark et al, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, 1~19頁、JWiley, New York, 1978を参照)。

40

【0012】

前記成形材料は同様に応力亀裂試験においてモノマーのメチルメタクリレートに対して、ベンジンに対して、エタノール/水混合物に対しておよび熱気と交換した温水に対して(温水交換試験)十分に安定である。

【0013】

コポリマーPおよびPM

コポリマーPはモノマー単位(p1)、(p2)および(p3)からなる。モノマー(p

50

2) の例としては以下のものが挙げられる。エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソ-プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソ-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、特に有利にはメチルメタクリレート。コポリマー P の製造は α 、 β -不飽和化合物を重合するための公知方法により、特にラジカル重合により、たとえば塊状重合、溶液重合または懸濁重合として実施する。このために重合開始剤としてアゾ化合物、たとえばアジジソブチロニトリル、過酸化物、たとえばジベンゾイルペルオキシドまたはジラウロイルペルオキシド、またはレドックス系を用いることができるかまたは開始ラジカルを放射線化学により製造することができる(これに関してたとえば、H.Rauch-Puntigam, Th.Voelker, "Acryl-und Methacrylverbindungen", Springer-Verlag, Heidelberg, 1967 または Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.1, 386 頁以下、J.Wiley, New York, 1978 を参照)。

10

【0014】

コポリマー P はモノマー単位 (p1) 30~70 重量%、有利には 30~55 重量%、特に有利には 30~50 重量%、モノマー単位 (p2) 29~70 重量%、有利には 40~65 重量%、特に有利には 45~60 重量% およびモノマー単位 (p3) 1~20 重量%、有利には 2~15 重量%、特に有利には 3~10 重量% を含有し、この場合にモノマー単位の成分の合計は 100 重量% である。コポリマー P の平均分子量 M_w は、クロロホルム中で DIN 51562 により測定した $10 \sim 150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 、有利には $15 \sim 100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ の換算粘度 η_{spez} / C に相当して、一般に $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ドルトン、有利には $3 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$ ドルトンである。分子量の調整は、分子量調節剤の存在下で、たとえば特にこのために公知のメルカプタン(これに関してたとえば、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd.XIV/1, 66 頁、1961 または Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.1, 296 頁以下、J.Wiley, New York, 1978 を参照) の存在下でのモノマーの重合により実施する。コポリマー P は熱可塑的にガラスのように透明な無色の成形体に加工することができ、これは DIN 53460 によるビカー軟化温度 VET 約 $100 \sim 150$ を有する。

20

【0015】

ポリマー PM の製造および平均分子量に関してはコポリマー P に関して記載されたことが該当する。コポリマー PM のコモノマー成分 (pm2) としてたとえば以下のものが挙げられる。エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、有利にはスチレン、特に有利にはメチルアクリレート。

30

【0016】

コポリマー P と同様にポリマー PM も熱可塑的にガラスのように透明な成形体に加工することができ、これはビカー軟化温度 VET 約 $100 \sim 130$ を有する。

【0017】

成形材料 FM

成形材料 FM はコポリマー P とポリマー PM との混合により製造され、その際混合形式は制限されない。

40

【0018】

有利にはまず混合成分 P および PM の機械的混合物を製造し、この場合に有利には固形物、たとえば粒状物またはパールポリマーから出発して緩慢に作動する機械装置、たとえばドラム式混合機、フープ式混合機、二重室混合機またはすき歯形混合機を使用する。緩慢に作動する機械装置は相限界をこえないで機械的混合物を生じる(たとえば、Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, 4.Aufl.Bd.2, 282~311 頁、Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1980 を参照)。引き続き、熱可塑的処理を、熔融物中で加熱可能な混合装置を使用して、このために適当な温度で、たとえば混練機中で $150 \sim 300$ で、または有利には押出し機、たとえば単軸または多軸スクリュウ押出し機中でまたは場合により振動スクリュウまたは剪断ピンを有する押出し機(たとえば Bussco 混練

50

機) 中で均一に混合することにより実施する。

【0019】

ほかの方法においては、成形材料 F M を製造するために、たとえばポリマー P M をモノマー混合物 (p 1)、(p 2) および (p 3) に溶かすことができ、その際 P M の存在下でコポリマー P を重合により製造する。相溶性混合物としての本発明によるポリマー混合物の特性化は一般的な基準により実施する (これに関しては、Kirk-Othmer 前記引用、V o l . 1 8 , 4 5 7 ~ 4 6 0 頁、Brandrup, Immergut, Polymer Handbook, 2nd. Ed., Abs. I I I , 2 1 1 頁、Wiley Interscience, New York, 1 9 7 5 を参照)

相溶性ポリマー混合物 (成形材料) F M において 2 つの混合成分 P および P M の間に存在する 1 つの屈折率および 1 つのガラス転移温度 T g が認められる。ポリマー混合物 F M の相溶性に関するほかの示唆として L C S T (Lower Critical Solution Temperature, 下部臨界溶液温度) の発生を挙げることができ、この存在は加熱するとそのときまで異なる相で澄んだ透明な混合物が生じ、混合成分 P および P M の異なる屈折率により光学的に曇るという事実にもとづく。この挙動は本来のポリマー混合物が 1 つの、熱力学的平衡に存在する均一相からなることの明らかな証拠である (たとえば、D.R. Paul, Polymer Blends and Mixtures, 1 ~ 3 頁、Mertinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Boston, 1 9 8 5 を参照)。このために実験的に、たとえば Kofler-Heizbank 法 (Chem. Ing. Technik. 1950, 2 8 9 頁参照) により曇り点 T_{Tr} (曇り温度) を決定する。

【0020】

請求項 1 記載の本発明による相溶性ポリマー混合物 F M はすでにその相溶性に基づき技術的関心を引きつけることができる。成形材料 F M は通常はガラスのように透明であり、高い透明度を有する。ポリマー P M の熱成形安定性はコポリマー P に合金を混合することにより一般に高まる。成形材料 F M は、特に自動車の分野に使用するためのほかの重要な利点として、以下の物質において応力亀裂腐食に対する高い安定性を有する。

【0021】

たとえばいわゆる突合せ溶接法で自動車のテールランプにライト内側部材および外側部材を継ぎ合わせる際にポリマー P M から離れる、モノマーのメチルメタクリレート、たとえば不凍液として自動車車体の洗浄液に使用される、エタノール / 水混合物、および内燃機関の燃料、たとえば高いオクタン価の鉛不含のベンジン。

【0022】

これらの物質はその両端における大きなテンター幅を有する。本発明による成形材料 F M において燃料に対するポリマー P M の際立った安定性が高い程度で得られるという結果が意外であればあるほど、モノマーのメチルメタクリレートおよびエタノール / 水混合物に対する成形材料 F M の安定性がポリマー P M の安定性に比べて明らかに高められる。

【0023】

ほかの面で、高い割合のモノマー (p 1) を有するコポリマー P はガソリンに対して一般に低い安定性を有し、これはポリマー P M に合金を混合することにより一般に明らかに向上する。

【0024】

従って、本発明による成形材料 F M は混合成分 P および P M の個々の特性の多数の相乗的組合せを有する。ほかの利点は成形材料 F M からの成分の再利用可能性であり、この成分をたとえば粒状化の後でポリマー P M から粒状化した成分と一緒に透明な高い熱成形安定性の成形材料に加工することができ、この成形材料を再び射出成形可能の成形材料として使用することができる。たとえば衛生の分野で材料の負荷を水層と空気層の交換により模擬試験した、いわゆる温水交換試験における本発明による成形材料 F M の特性は更に有利である。それとともに成形材料 F M は家庭の分野においてもきわめて適している。

【0025】

【実施例】

本発明を以下の実施例により詳細に説明する。

【0026】

試験方法

1. Kofler-Heizbank法での曇り点 T_{Tr} の測定による LCST (下部臨界溶液温度、前記参照)

2. DIN 53460 によるビカー軟化温度 VET ()

3. DIN 51562 によるクロロホルム中の換算粘度 η_{spez} / C

4. DIN 54811 によるポリマー-熔融物の粘度 η_s

5. 示差熱分析によるガラス転移温度 T_g (DSC、前記参照)

6. ゲル浸透クロマトグラフィーによる平均分子量 M_w (前記参照)

7. 耐応力亀裂性

成形材料 FM から押出した板を製造し、これから $230 \times 20 \times 4$ mm の寸法の試料に加工した。試料の表面を界面活性剤を有する水で洗浄し、試料を試験工程の4日前に23
および周囲湿度50%で保存した。 10

【0027】

試験工程

洗浄した試料に23 で20MPaの曲げ応力を加えた。その後試料の表面を試験媒体、たとえばモノマーまたは燃料で完全に湿らせ、試料が破断するまでの時間 t を測定した。

【0028】

8. 温水交換試験

成形材料 FM から再び $230 \times 20 \times 4$ mm の寸法の試料を射出成形により製造した。試験開始前に試料を少なくとも1週間23 および周囲湿度50%で保存した。 20

【0029】

交換は、以下の工程からなっていた。

【0030】

1. 試料を開始温度65 でVE水に浸漬し、VE水中に試料を8時間保存し、この水はこの間室温に冷却した。

【0031】

2. 試料を16時間にわたって棚付き乾燥器内で50 で乾燥した。

【0032】

噴射方向に対して垂直に可視で測定される最初の亀裂が生じるまでの交換の数を測定した。

30

【0033】

例

例1

コポリマー P1 の製造

メチルメタクリレート5500g、スチレン3500gおよびメタクリル酸1000gからなるモノマー混合物に重合開始剤としてジラウロイルペルオキシド20gおよび2,2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン5gおよび分子量調節剤としてt-ドデシルメルカプタン27gを加えた。この溶液から重合室内でまずドライアイス上で15分間真空を設定することにより広範に酸素を除去した。その後水浴中で60 で2.5時間および50 で36時間重合させた。エンド重合のためにこの室を引き続き乾燥棚内で120 で12時間熱処理した。 40

【0034】

ポリマー P1 は以下の特性を有した。

【0035】

$\eta_{spez} / C = 72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

分子量 M_w : 標準規格としてPMAAを用いて η_{spez} / C から Mark-Houwinkにより、165000ドルトン

ビカー軟化温度 VET : 120

ガラス転移温度 T_g : 121

温水交換試験 : 96回交換

50

耐応力亀裂性（試料が破断するまで）

a) メチルメタクリレートに対して： 799秒

b) エタノール/水 = 75/25 に対して： 278秒

c) 鉛不含のスーパーベンジンに対して： 158秒

例 2 ~ 6

コポリマー P 1 およびプレキシグラス（商標名）成形材料 8 N（メチルメタクリレート 9 重量% およびメチルアクリレート 1 重量% からなるコポリマー、Mw 約 110000 ドルトン）からなる混合物の製造

コポリマー P 1 およびプレキシグラス（商標名）成形材料 8 N からなる混合物を、個々の成分の粒状物を機械的に混合し、引き続き単軸スクリー実験押出し機中で熔融混合することにより製造した。バンド押出し物を相溶性を可視で評価するためのおよび分解温度（ T_{Tr} ）および熱成形安定性（ T_g ， VET ）を測定するための試料として使用した。

【0036】

例	混合比	相溶性の 可視評価	T_{Tr} ($^{\circ}C$)	T_g ($^{\circ}C$)	VET ($^{\circ}C$)	熔融粘度 η_s (220 $^{\circ}C$ /5N) (Pa s)
	P1/8N					
2	80/20	透明	>260	115	116.1	2596
3	60/40	透明	>260	114	114.2	2596
4	40/60	透明	>260	115	112.4	2853
5	20/80	透明	>260	110	111.1	2720
6	0/100	透明	—	—	108	2460
	(比較)					

例 7 ~ 10

コポリマー P 1 およびプレキシグラス（商標名）成形材料 8 N からなる混合物の耐応力亀裂性および温水交換試験に関する特性化

例	混合比	相溶性の 可視評価	温水交換 試験の 交換	耐応力亀裂性（以下のものに対する） （試料が破断するまでの時間、秒）		
				メチル メタクリ レート	エタノール/水 75/25	鉛不含の スーパー ベンジン
7	90/10	透明	11*	430	159	430
8	75/25	透明	18	89	60	215
9	50/50	透明	11	48	15	78
10	0/100	透明	5	3	8	52
	(比較)					

*ごくわずかの亀裂があり、新たな亀裂が形成されなかった

フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 トーマス ライン
ドイツ連邦共和国 シュタデッケン - エルスハイム アム キルシュガルテン 1 4
- (72)発明者 ミヒャエル ヴィッカー
ドイツ連邦共和国 ゼーハイム - ユーゲンハイム アム シュヴィンムバート 3 0
- (72)発明者 モナ リュッペル
ドイツ連邦共和国 ヘヒストノオーデンバルト アシャフェンブルガー シュトラーセ 6
- (72)発明者 ゲラルト クロッケ
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット ドライブルンネンシュトラーセ 5
- (72)発明者 エルンスト モール
ドイツ連邦共和国 ロルシュ モーツアルトシュトラーセ 4

合議体

審判長 宮坂 初男
審判官 亀ヶ谷 明久
審判官 一色 由美子

- (56)参考文献 特開平 6 - 1 2 2 8 0 5 (J P , A)
特開昭 6 2 - 9 5 3 0 5 (J P , A)
特開平 2 - 1 1 5 2 5 1 (J P , A)
特開平 6 - 2 9 9 0 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L1/00-101/14
C08F12/00-12/36
C08F212/00-212/36